

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/830223

REC'D 10 DEC 1999

PST/JP99/05866

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

25.10.99

＝々U

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 4月12日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第104490号

出願人

Applicant(s):

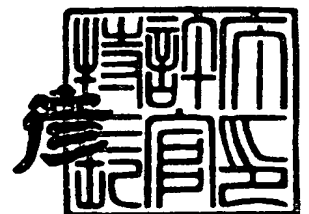
東洋紡績株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3081748

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0239

【提出日】 平成11年 4月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/82

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 中嶋 孝宏

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 形舞 祥一

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

 【氏名】 田口 裕朗

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 柴田 稔

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル重合触媒、これを用いて製造されたポリエステル、およびポリエステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有するポリエステル重合触媒。

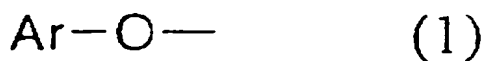
【請求項 2】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも1種が金属化合物である請求項 1 記載のポリエステル重合触媒。

【請求項 3】 金属化合物の金属が、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、珪素、バナジウム、クロム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、テルル、銅からなる群より選ばれる請求項 2 記載のポリエステル重合触媒。

【請求項 4】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも1種が有機化合物である請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

【請求項 5】 有機化合物が、下記一般式(1)または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる請求項 4 記載のポリエステル重合触媒。

【化 1】



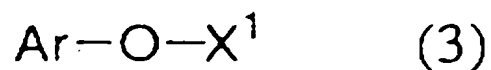
【化2】



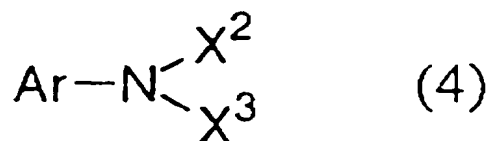
(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【請求項6】 一般式(1)および(2)の構造を有する化合物がそれぞれ下記一般式(3)および(4)で表される構造を有する化合物である請求項5記載のポリエステル重合触媒。

【化3】



【化4】

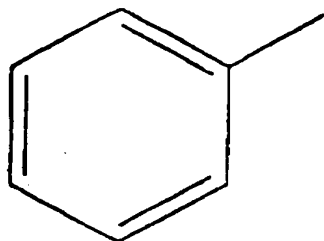


(式(3)～(4)中、Arはアリール基を表し、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

【請求項7】 一般式(3)および(4)のArが下記一般式(5)から(12)からなる群

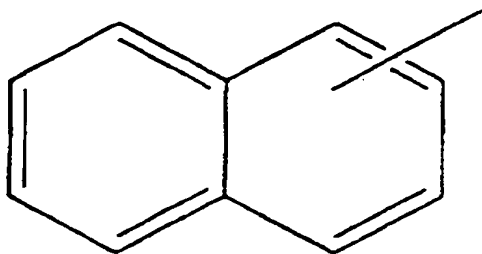
より選ばれることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化5】



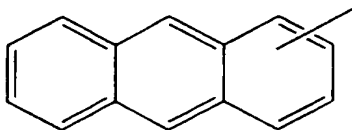
(5)

【化6】



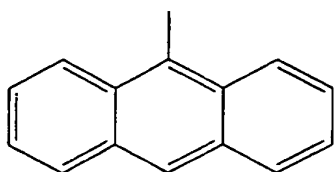
(6)

【化7】



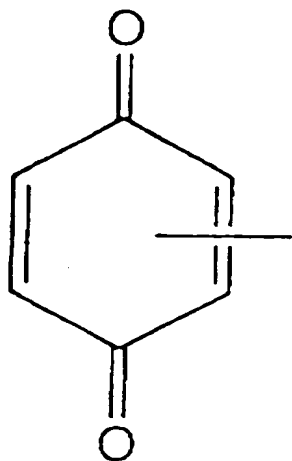
(7)

【化8】



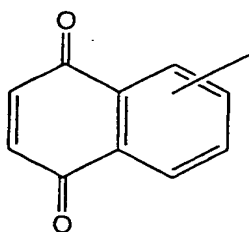
(8)

【化 9】



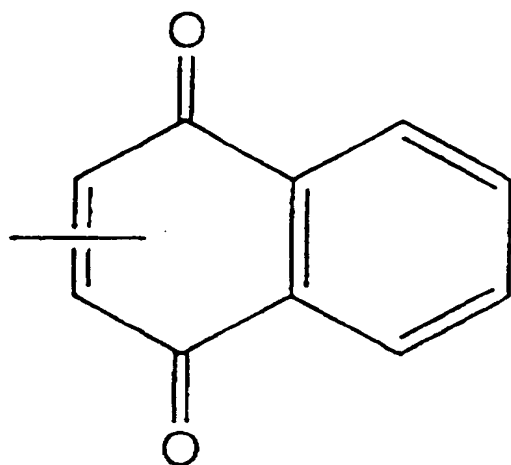
(9)

【化 1 0】



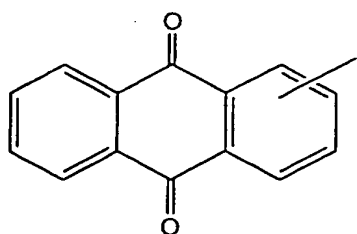
(10)

【化 1 1】



(11)

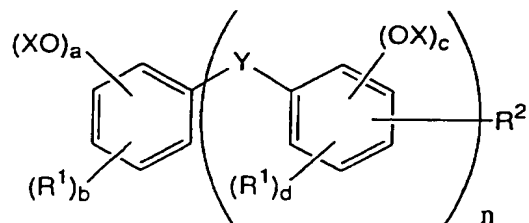
【化 1 2】



(12)

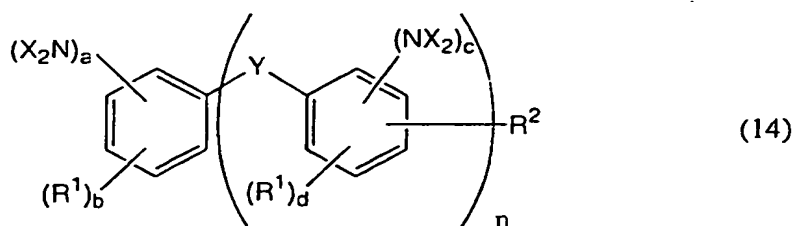
【請求項 8】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル重合触媒。

【化 1 3】



(13)

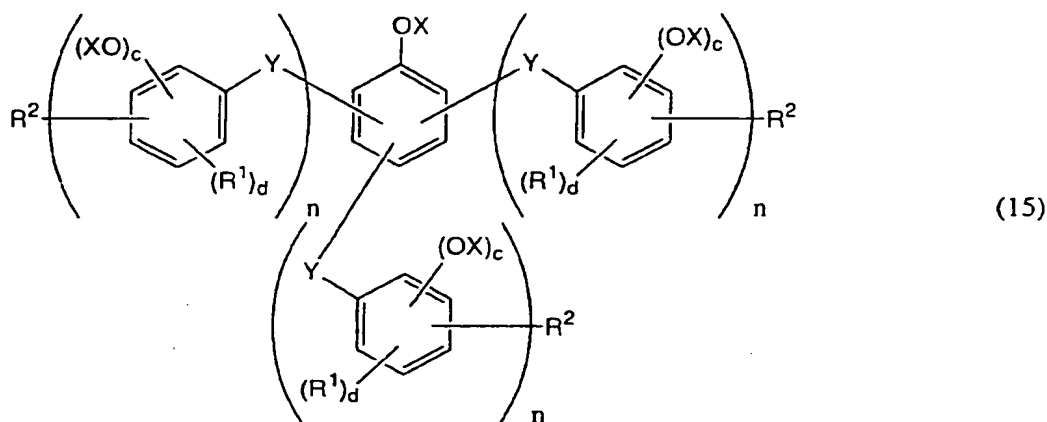
【化 14】



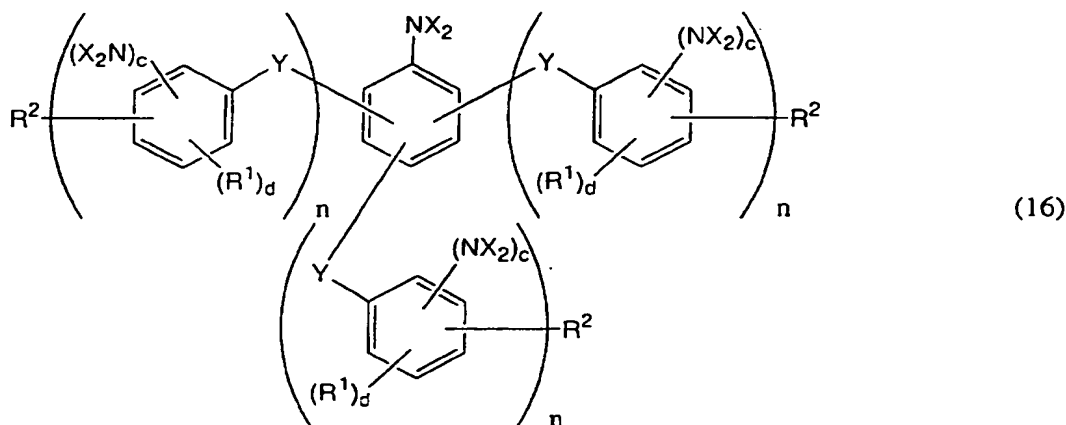
(式(13)～(14)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-C(=O)-を表し、nは1から100の整数を表し、aおよびcは1から3の整数を表し、bおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。)

【請求項9】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 15】



【化 16】

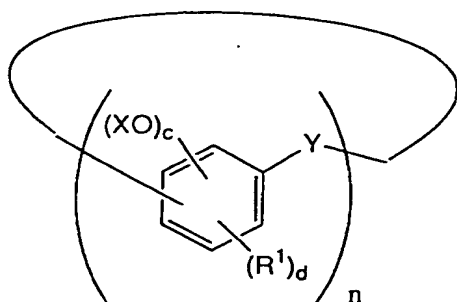


(式(15)～(16)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、ア

ミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。)

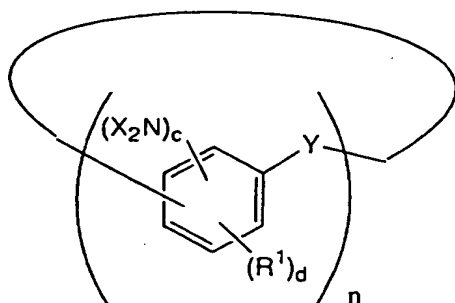
【請求項 1 0】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル重合触媒。

【化 1 7】



(17)

【化 18】

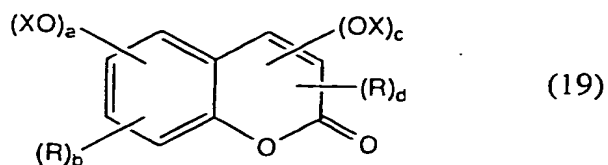


(18)

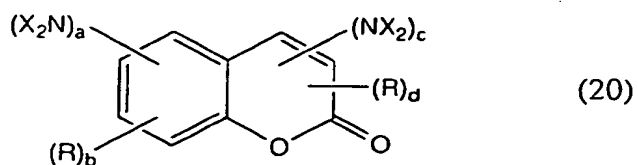
(式(17)～(18)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、cは1から3の整数を表し、dは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。)

【請求項 11】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、または下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

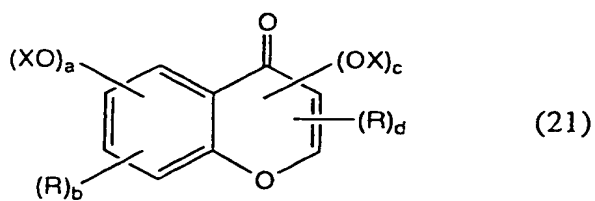
【化 1 9】



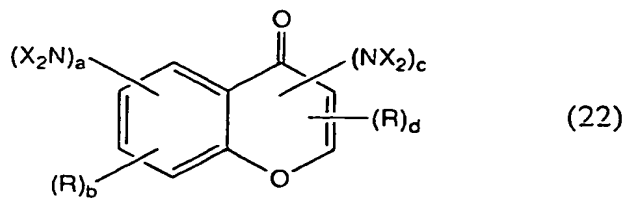
【化 2 0】



【化 2 1】



【化 2 2】

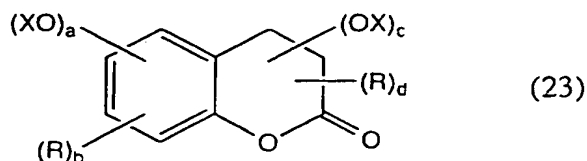


(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基

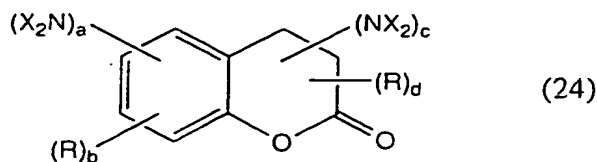
、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aおよびbは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。）

【請求項 12】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、または下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

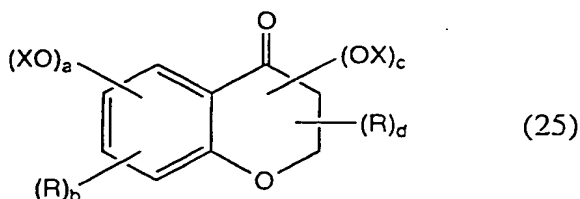
【化 2 3】



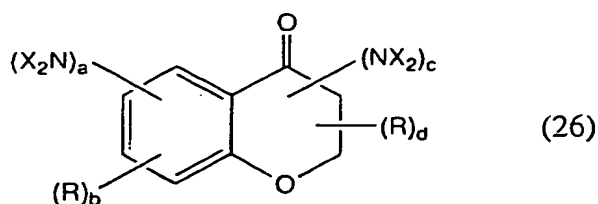
【化 2 4】



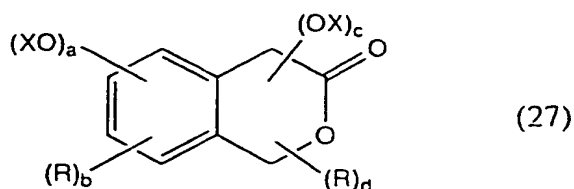
【化 2 5】



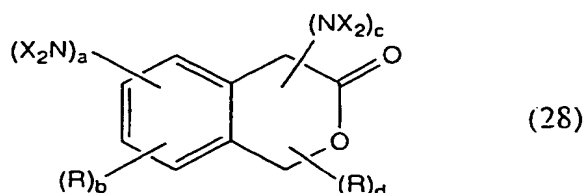
【化 26】



【化 27】



【化 28】

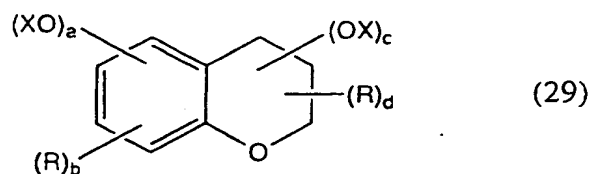


(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。)

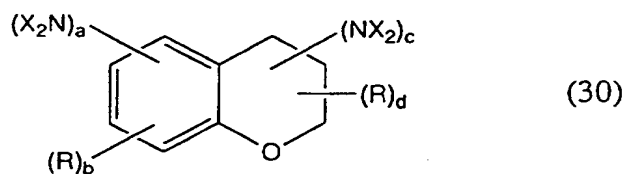
【請求項 13】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記

一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、または下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

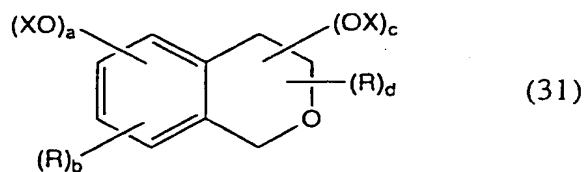
【化29】



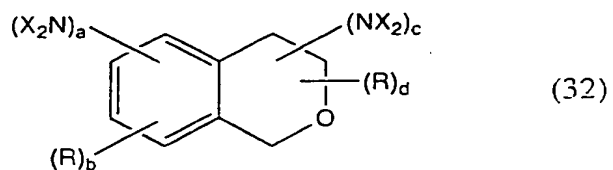
【化30】



【化31】



【化32】

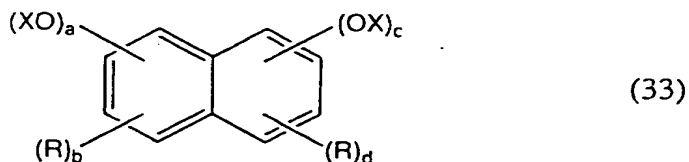


(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カル

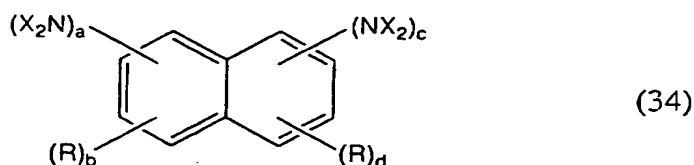
ボキシシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。)

【請求項 14】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化33】



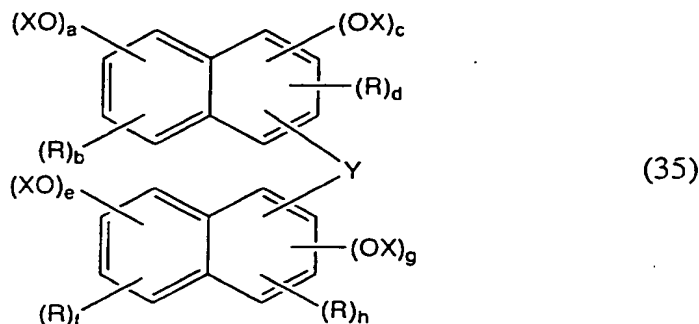
【化34】



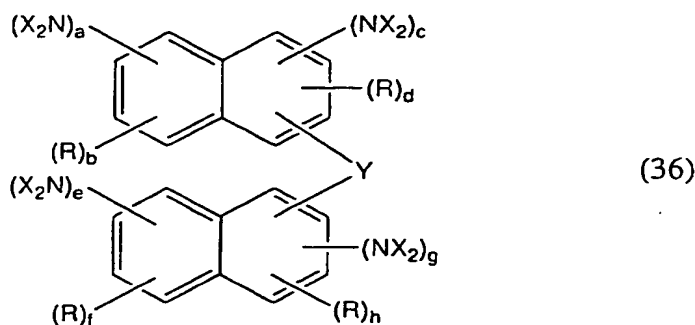
(式(33)~(34)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基

、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。)

【化 3 5】



【化 3 6】

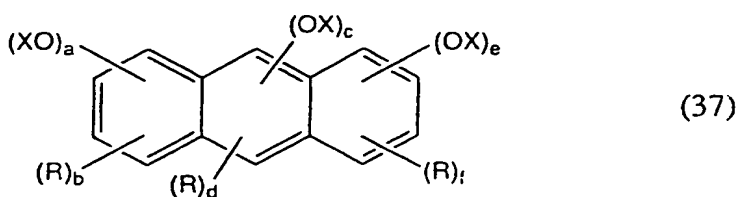


(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-

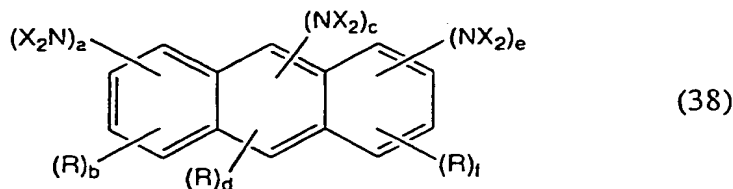
、-COO-を表し、a、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。
ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq a+c+e+g \leq 12$ である。
。)

【請求項 15】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 37】



【化 38】

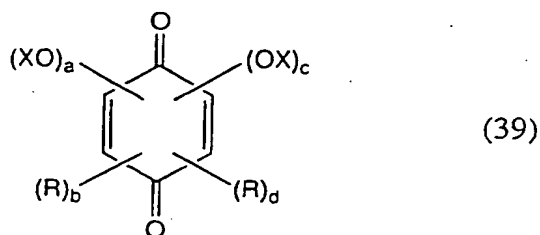


(式(37)~(38)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq a+c+e \leq 8$ である。)

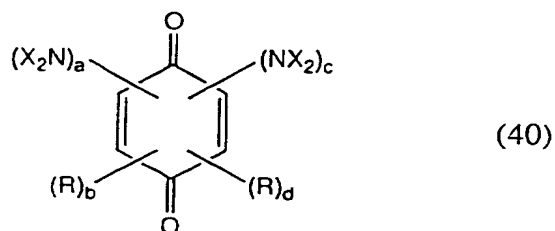
【請求項 16】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記

一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノ誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化39】



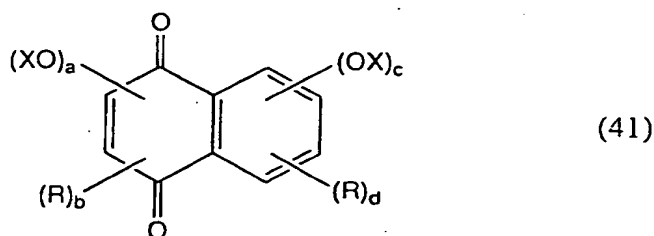
【化40】



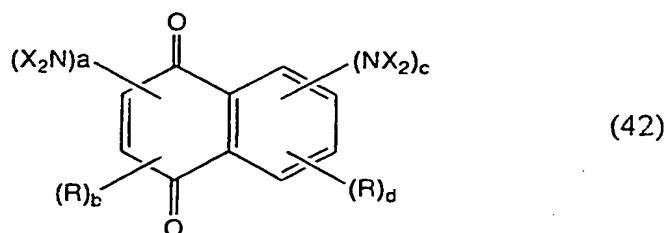
(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、c、およびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 4$ である。)

【請求項17】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノ誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 1】



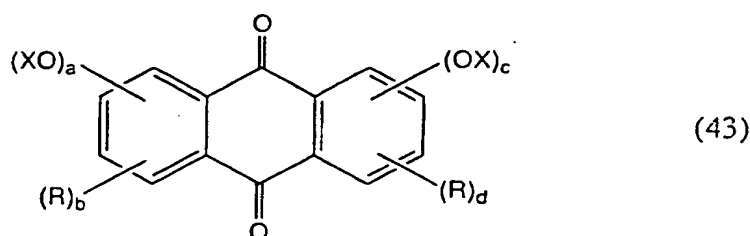
【化 4 2】



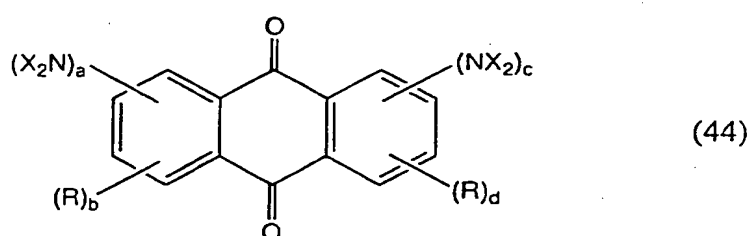
(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aおよびbは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。)

【請求項 1.8】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 3】



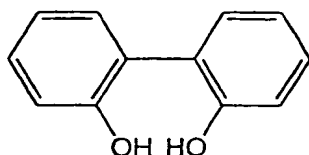
【化 4 4】



(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有するC1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、a、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。)

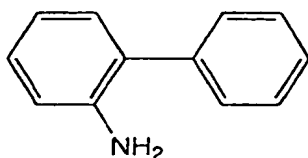
【請求項 19】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、または下記式(46)で表される2-アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 5】



(45)

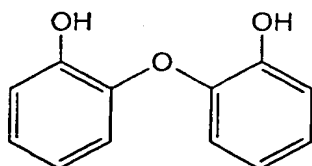
【化 4 6】



(46)

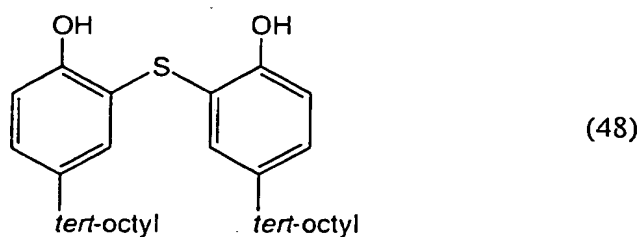
【請求項 20】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール) 、または下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール) およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 4 7】

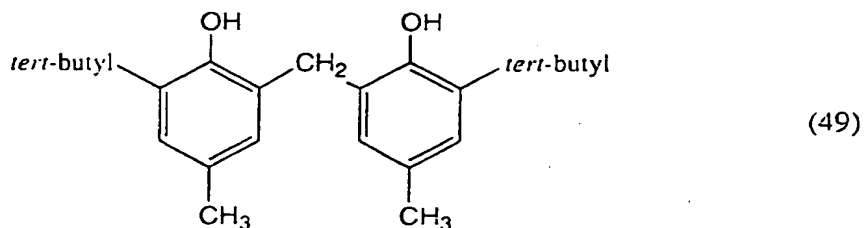


(47)

【化 48】

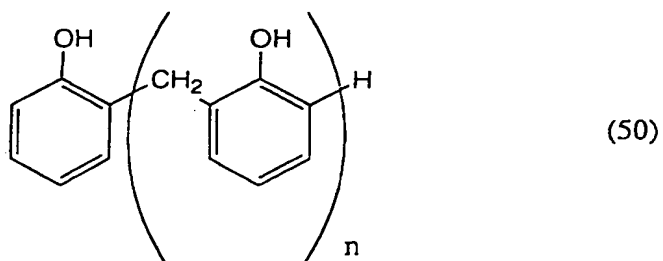


【化 49】



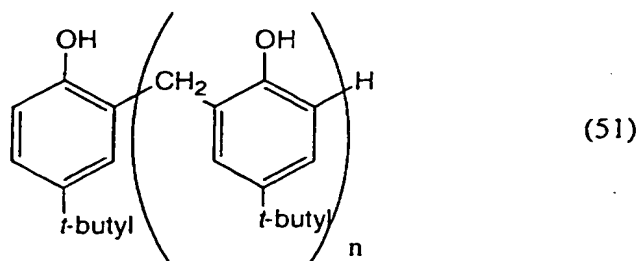
【請求項 21】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物（2から100量体までの混合物）、または下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 50】



(式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

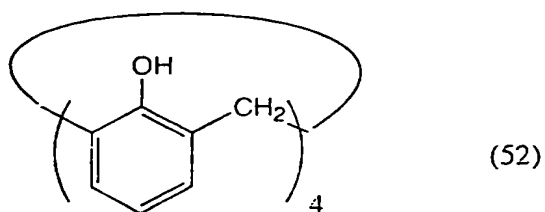
【化 5 1】



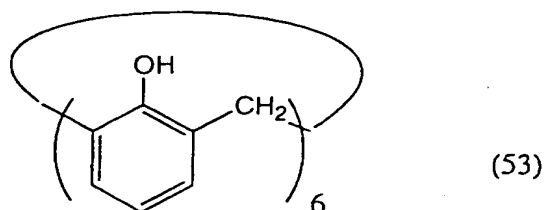
(式(51)中、 n は1から99の任意の整数を表す。)

【請求項 2 2】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(52)で表されるカリックス [4] アレーン、下記式(53)で表されるカリックス [6] アレーン、下記式(54)で表されるカリックス [8] アレーン、下記式(55)で表される *p*-*tert*-ブチルカリックス [4] アレーン、下記式(56)で表される *p*-*tert*-ブチルカリックス [6] アレーン、または下記式(57)で表される *p*-*tert*-ブチルカリックス [8] アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル重合触媒。

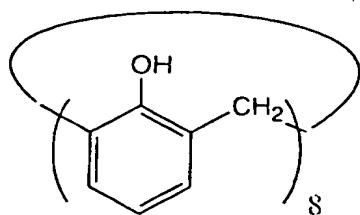
【化 5 2】



【化 5 3】

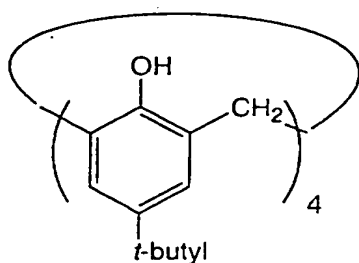


【化 5 4】



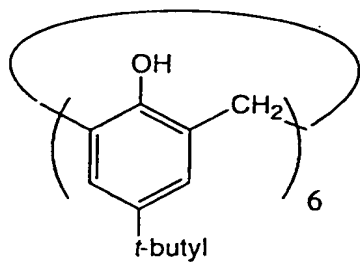
(54)

【化 5 5】



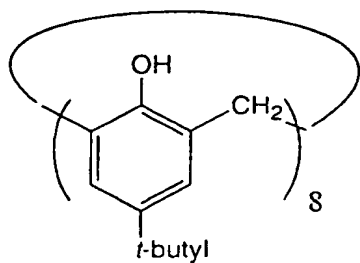
(55)

【化 5 6】



(56)

【化 5 7】

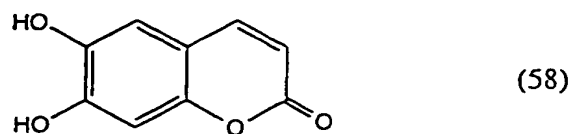


(57)

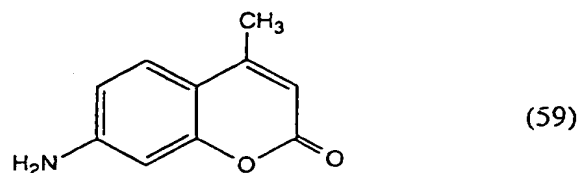
【請求項 23】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(58)で表されるエスクレチン、または下記式(59)で表される7-アミノ-4-メ

チルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル重合触媒。

【化 58】

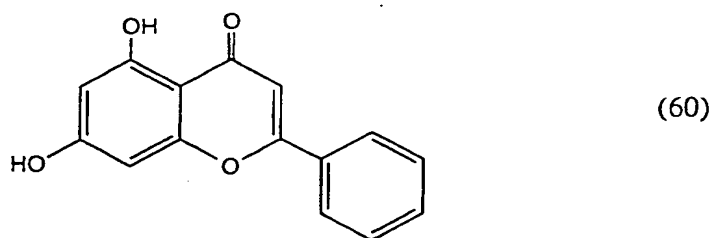


【化 59】

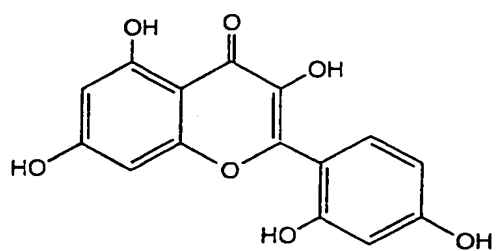


【請求項 24】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、または下記式(62)で表される 2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル重合触媒。

【化 60】

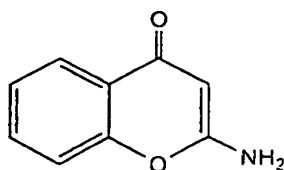


【化 6 1】



(61)

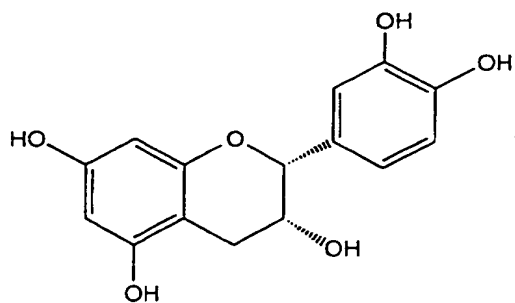
【化 6 2】



(62)

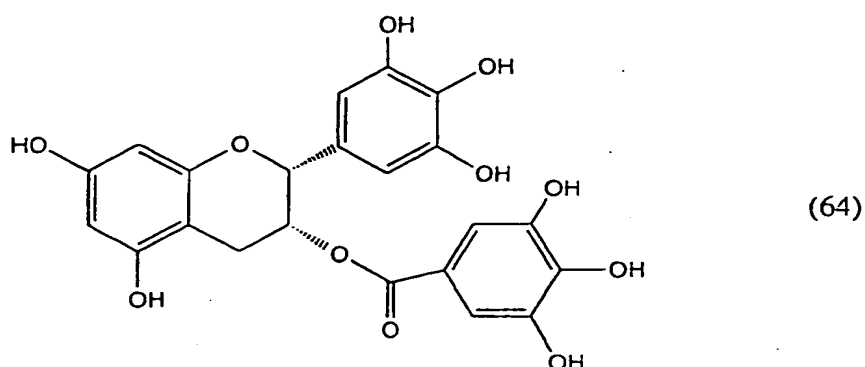
【請求項 25】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 6 3】



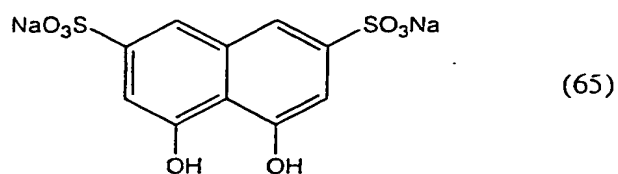
(63)

【化 6 4】

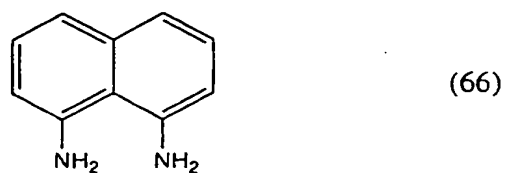


【請求項 26】一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

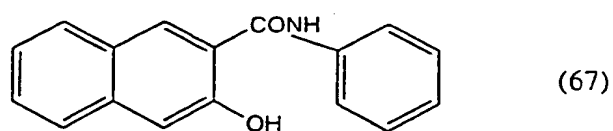
【化 6 5】



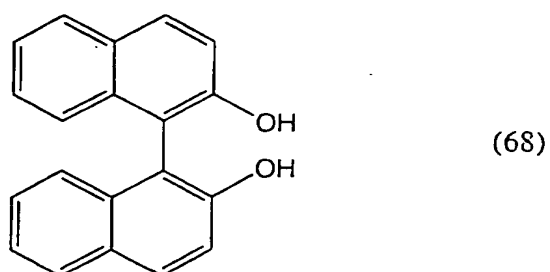
【化 6 6】



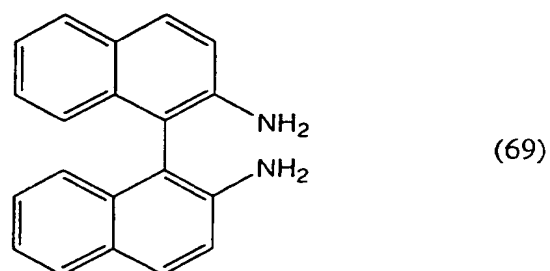
【化 6 7】



【化 6 8】

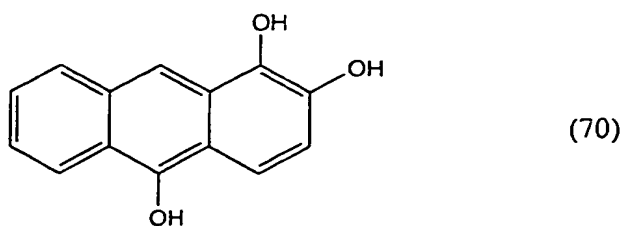


【化 6 9】

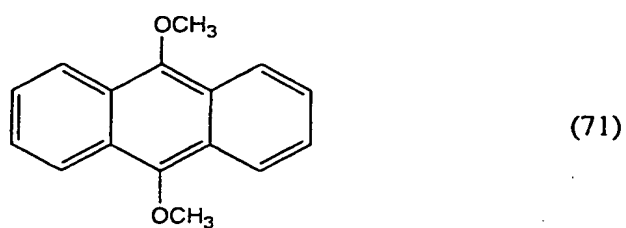


【請求項 2 7】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 6 記載のポリエステル重合触媒。

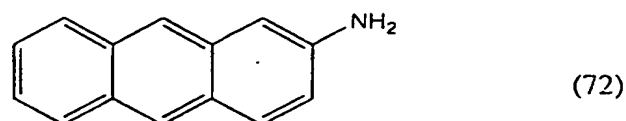
【化 70】



【化 71】

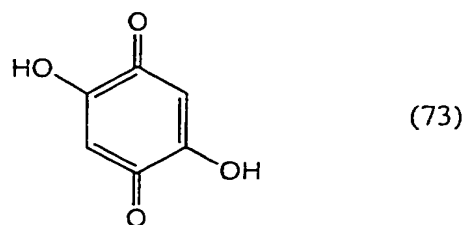


【化 72】



【請求項 28】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

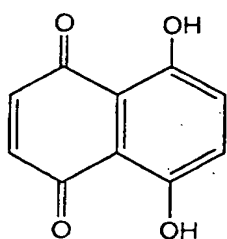
【化 73】



【請求項 29】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記

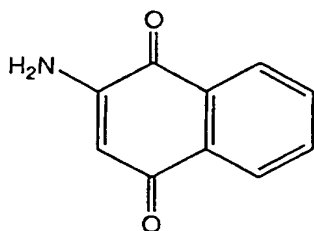
式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化74】



(74)

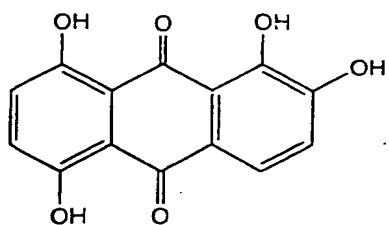
【化75】



(75)

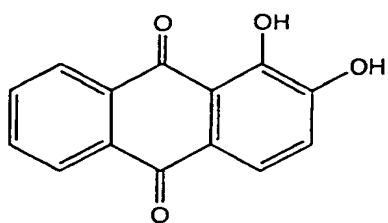
【請求項30】 一般式(3)または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー-25およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項6記載のポリエステル重合触媒。

【化 7 6】



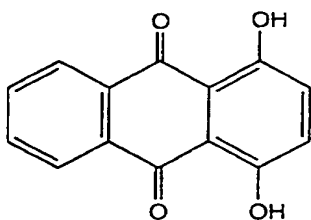
(76)

【化 7 7】



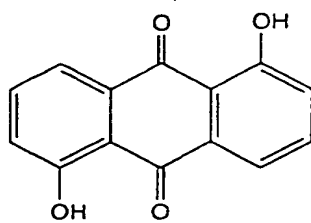
(77)

【化 7 8】



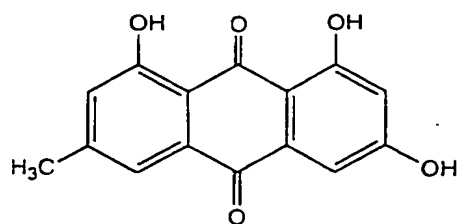
(78)

【化 7 9】



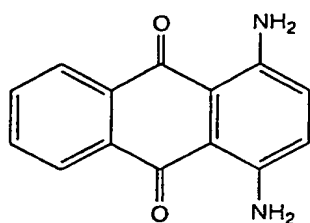
(79)

【化 80】



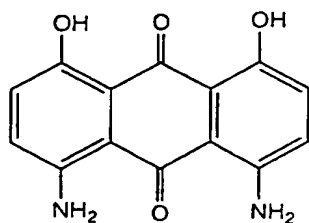
(80)

【化 81】



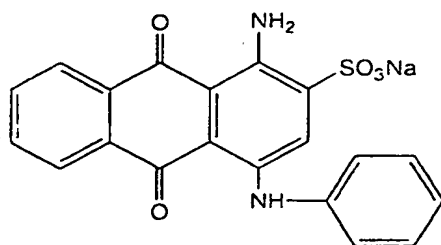
(81)

【化 82】



(82)

【化 83】



(83)

【請求項 31】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属化合物

を2種以上含む請求項2～30のいずれか1項記載のポリエステル重合触媒。

【請求項32】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属化合物2種以上とポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物を含む請求項2～31のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

【請求項33】 請求項1～32のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項34】 請求項1～32のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルに関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET と略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】

PET は、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PET に黒ずみや異物が発生するという問題点を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対

する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないポリエステルが望まれている。

【0004】

重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用いて、かつ PETの黒ずみや異物の発生を抑制する試みが行われている。例えば、特許第2666502号においては、重縮合触媒として三酸化アンチモンとビスマスおよびセレンの化合物を用いることで、PET 中の黒色異物の生成を抑制している。また、特開平9-291141号においては、重縮合触媒としてナトリウムおよび鉄の酸化物を含有する三酸化アンチモンを用いると、金属アンチモンの析出が抑制されることを述べている。ところが、これらの重縮合触媒では、結局アンチモンを含まないポリエステルという目的は達成できない。

【0005】

三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒の検討も行われている。特に、テトラアルコキシチタネートがすでに提案されているが、これを用いて製造された PETは著しく着色すること、ならびに熱分解を容易に起こすという問題がある。

【0006】

このような、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、例えば、特開昭55-116722号では、テトラアルコキシチタネートをコバルト塩およびカルシウム塩と同時に用いる方法が提案されている。また、特開平8-73581号によると、重縮合触媒としてテトラアルコキシチタネートをコバルト化合物と同時に用い、かつ蛍光増白剤を用いる方法が提案されている。ところが、これらの提案では、テトラアルコキシチタネートを重縮合触媒として用いたときの PETの着色は低減されるものの、一方 PETの熱分解を効果的に抑制することは達成されていない。

【0007】

三酸化アンチモンの代わりとなる重縮合触媒でかつ、テトラアルコキシチタネートを用いたときのような問題点を克服する重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物が実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が

困難になるという問題点を有している。

【0008】

また、前記した触媒以外で、ナトリウム化合物のように重縮合触媒として活性をほとんど有していないものを用いてPETを製造すると、重合に莫大な時間がかかるばかりでなく、製造されたPETは物性に劣るという問題があった。重合時間を短縮しようとして、これらの触媒の使用量を増大すると、製造されたPETの物性は極端に悪いものとなる。また従来、触媒活性をほとんど有していないものどうしを複数組み合わせても実質的な触媒活性を持たせることはできなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、ナトリウム化合物のように重縮合触媒として活性をほとんど有していないものであっても、これに触媒活性を有さない別の特定の化合物を組み合わせることによって実質的な触媒活性を持たせることができるようになることを見いだした。本発明の重縮合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いないポリエステルを得ることができる。

【0011】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有するポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供するものである。本発明の重縮合触媒は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質

的に有するポリエステル重合触媒である。

【0013】

ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物としては、例えばナトリウム化合物などの金属化合物や各種有機化合物が挙げられる。

【0014】

本発明の重縮合触媒を構成するポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも一種は金属化合物であることが望ましい。また、本発明の重縮合触媒を構成するポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の別の少なくとも一種は有機化合物であることが望ましい。

【0015】

本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物とは、触媒として一定量を用いて一定条件で一定時間重合したときに得られるPETの固有粘度が一定値以下のものを指し、具体的には、触媒を得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 5×10^{-4} モル添加して275℃、1mmHg以下で3時間重合したときに得られるPETの固有粘度（以下これを重合活性パラメーターAと略す）が、 $A < 0.30 \text{dlg}^{-1}$ のものを指す。また、本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有するとは、 $A > 0.40 \text{dlg}^{-1}$ のことを指し、好ましくは $A > 0.50 \text{dlg}^{-1}$ のことを指し、さらに好ましくは $A > 0.55 \text{dlg}^{-1}$ のことを指す。

【0016】

本発明の重縮合触媒を構成するポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属化合物とは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、カルシウム、ストロンチウム、珪素、バナジウム、クロム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、テルル、銅などの金属化合物であり、好ましくは、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、珪素、銅の金属化合物である。これらの金属化合物として例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロ

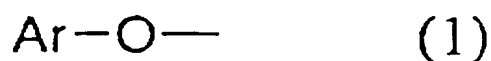
キシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物、金属などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩もしくはキレート化合物が好ましく、さらに酢酸塩もしくはアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0017】

本発明の重縮合触媒を構成するポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物としては、下記一般式(1)または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物が好ましい。

【0018】

【化84】



【0019】

【化85】



【0020】

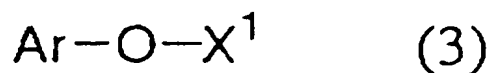
(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【0021】

詳しくは、下記一般式(3)または(4)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

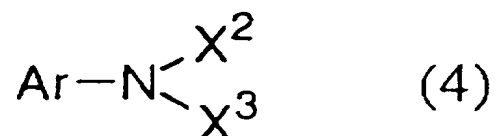
【0022】

【化86】



【0023】

【化87】

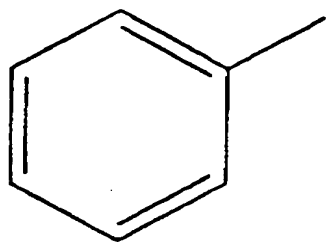


【0024】

(式(3)～(4)中、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(5)から(12)などに例示されるアリール基を表す。)

【0025】

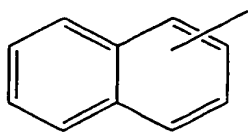
【化 8 8】



(5)

【0 0 2 6】

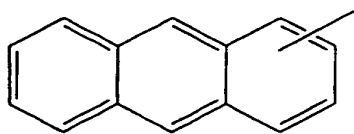
【化 8 9】



(6)

【0 0 2 7】

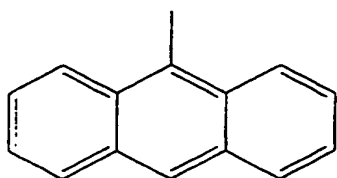
【化 9 0】



(7)

【0 0 2 8】

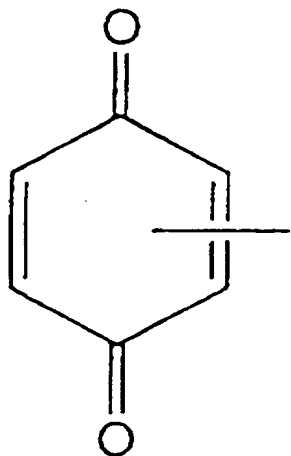
【化 9 1】



(8)

【0 0 2 9】

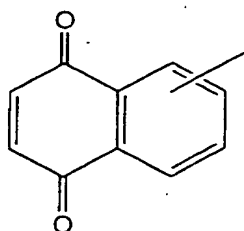
【化 9 2】



(9)

【0030】

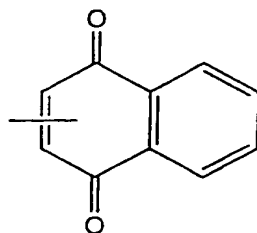
【化 9 3】



(10)

【0031】

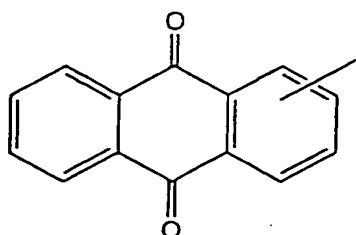
【化 9 4】



(11)

【 0 0 3 2 】

【 化 9 5 】



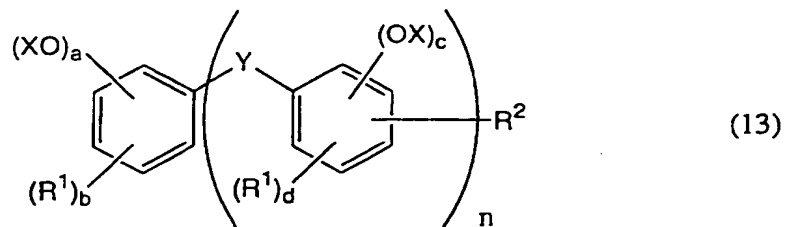
(12)

【 0 0 3 3 】

Arが一般式(5)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのうち直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、下記式(46)で表される2-アミノピフェニル、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

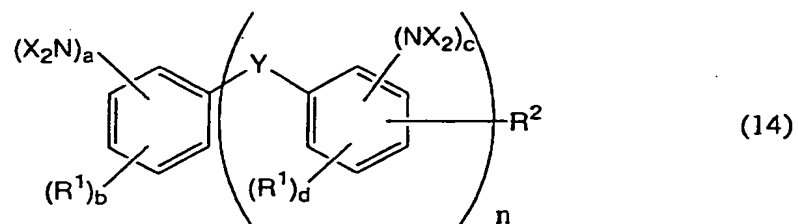
【0034】

【化96】



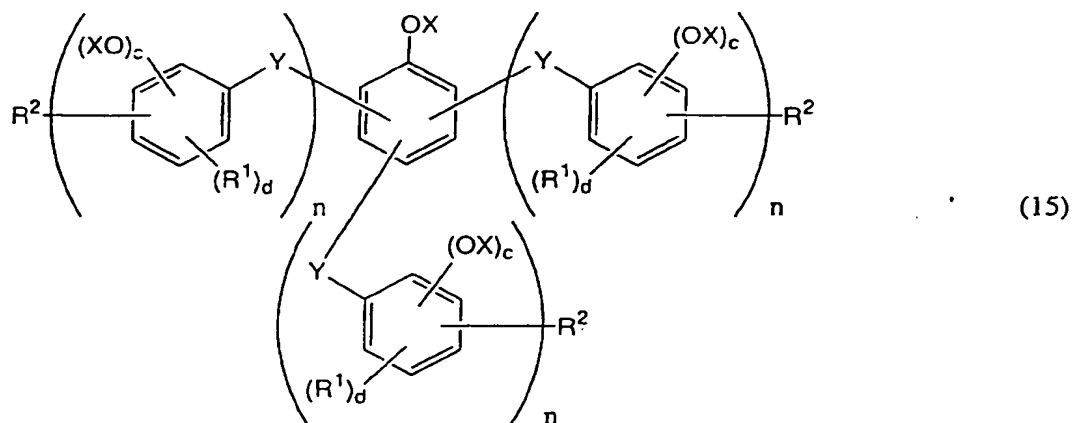
【0035】

【化97】



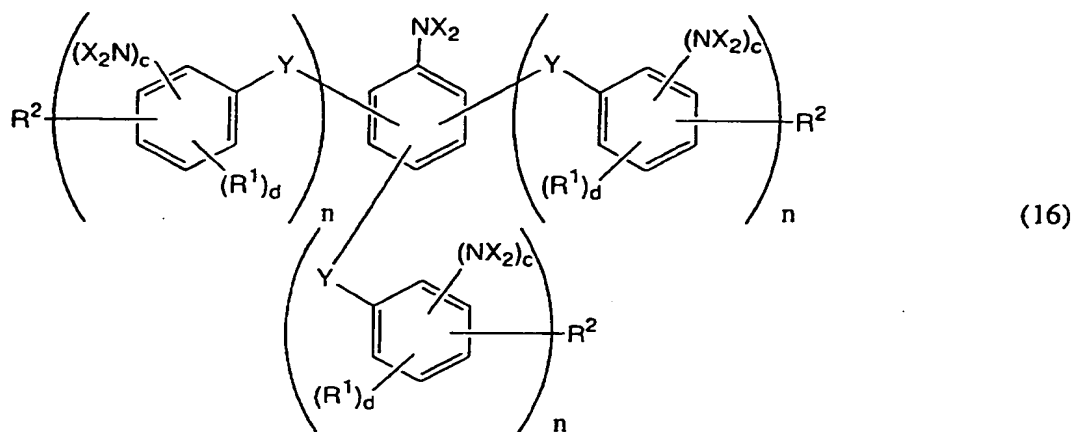
【0036】

【化98】



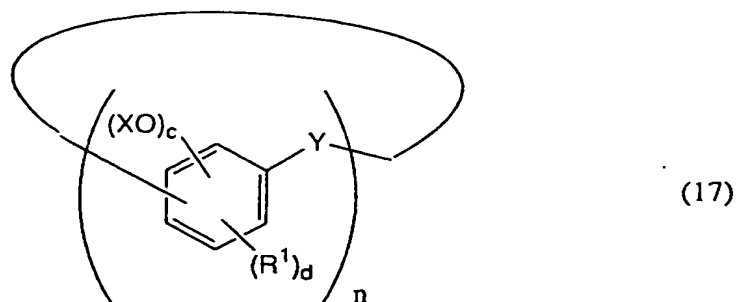
【0037】

【化 9 9】



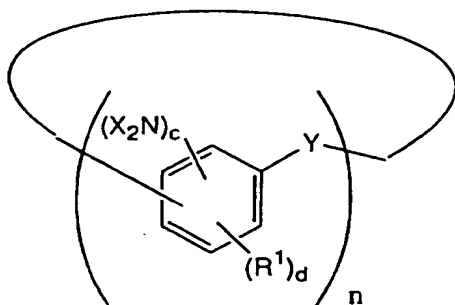
【0 0 3 8】

【化 1 0 0】



【0 0 3 9】

【化 101】



(18)

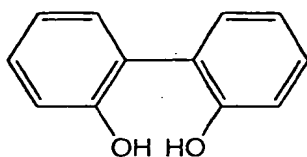
【0040】

(式(13)～(18)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し

、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでもよい。）

【0041】

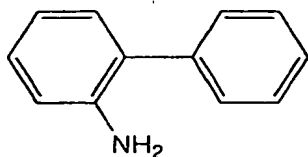
【化102】



(45)

【0042】

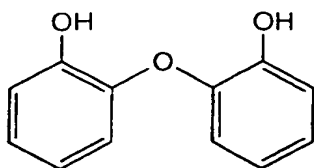
【化103】



(46)

【0043】

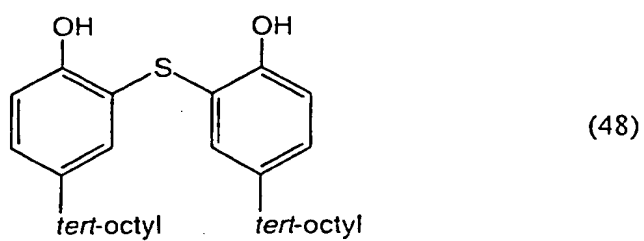
【化104】



(47)

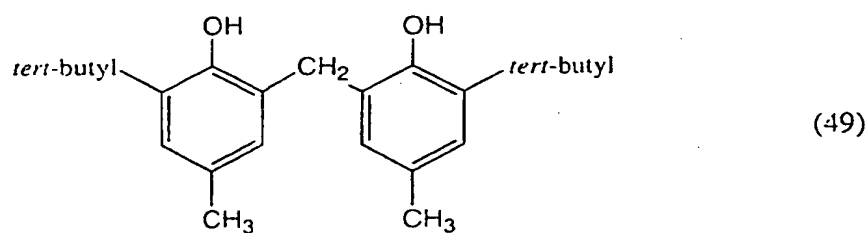
【0044】

【化 105】



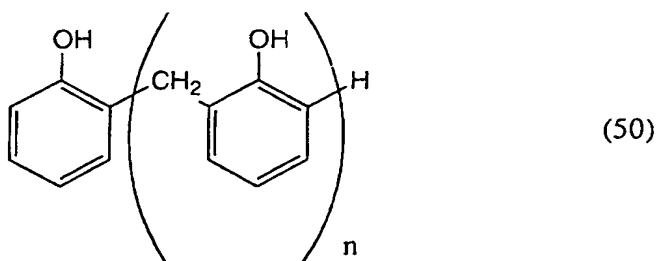
【0045】

【化 106】



【0046】

【化 107】

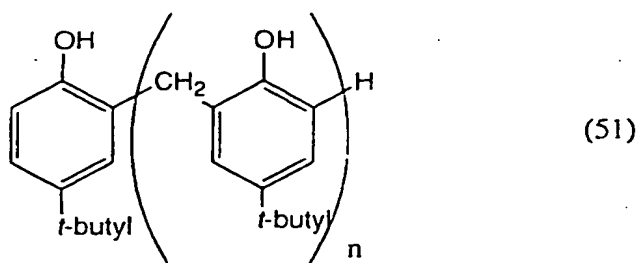


【0047】

(式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

【0048】

【化 108】

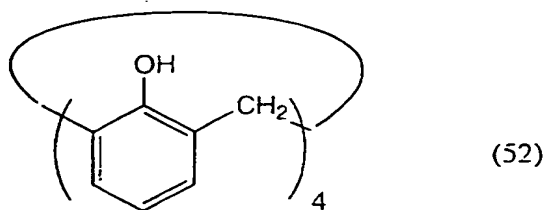


【0049】

(式(51)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

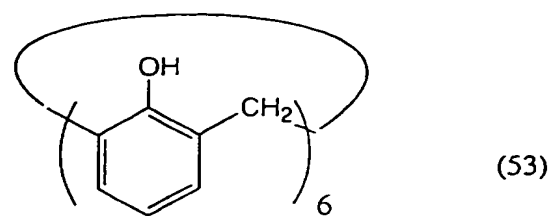
【0050】

【化 109】



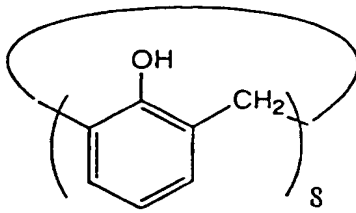
【0051】

【化 110】



【0052】

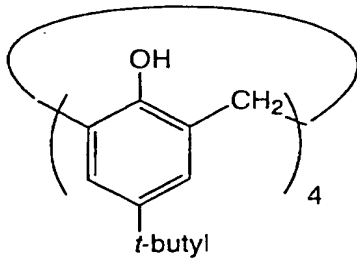
【化 1 1 1】



(54)

【0 0 5 3】

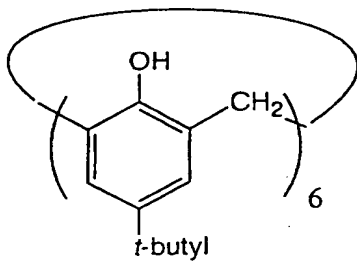
【化 1 1 2】



(55)

【0 0 5 4】

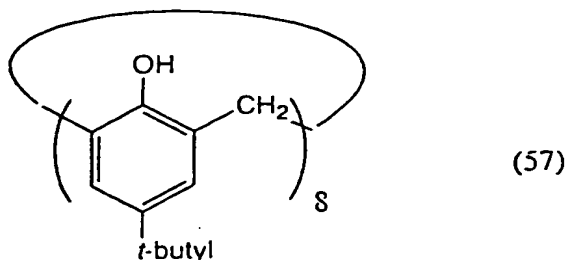
【化 1 1 3】



(56)

【0 0 5 5】

【化 114】

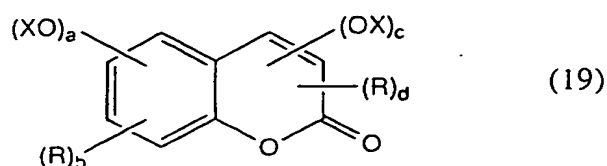


【0056】

Arが一般式(5)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物のその他の例としては、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体のなかでも、下記式(58)で表されるエスクレチン、下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、下記式(62)で表される2-アミノクロモン、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

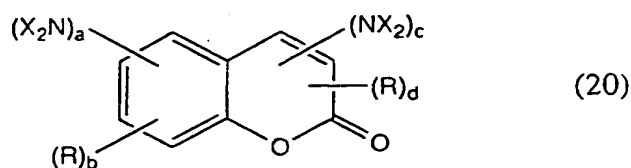
【0057】

【化 115】



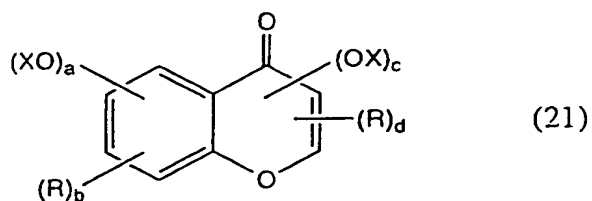
【 0 0 5 8 】

【 化 1 1 6 】



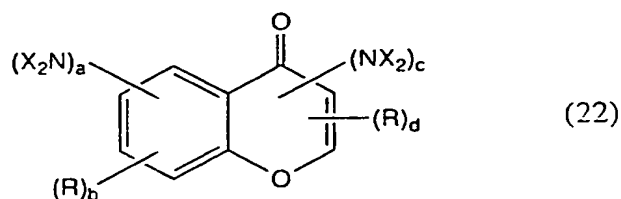
【 0 0 5 9 】

【 化 1 1 7 】



【 0 0 6 0 】

【 化 1 1 8 】



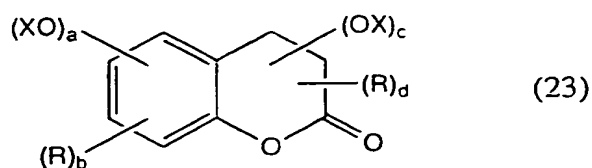
【 0 0 6 1 】

(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニ

ルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aおよびbは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。）

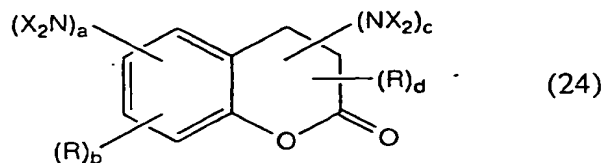
【0062】

【化119】



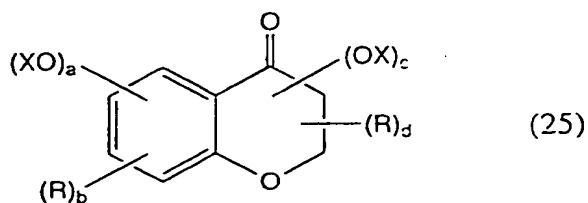
【0063】

【化120】



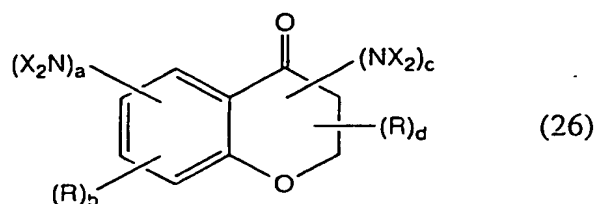
【0064】

【化121】



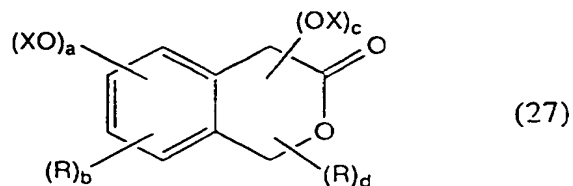
【0065】

【化 1 2 2】



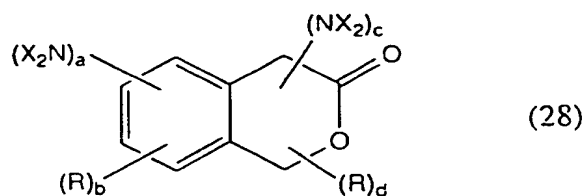
【0 0 6 6】

【化 1 2 3】



【0 0 6 7】

【化 1 2 4】



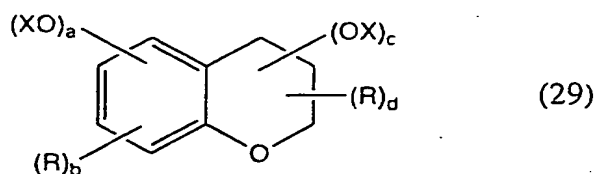
【0 0 6 8】

(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、

例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、 a は1から3の整数を表し、 b は0または1から3の整数を表し、 c および d は0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

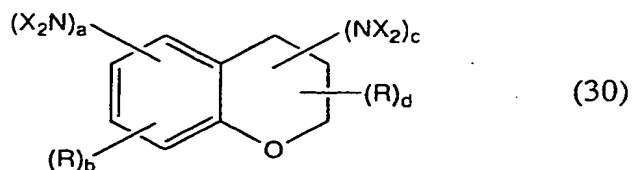
【0069】

【化125】



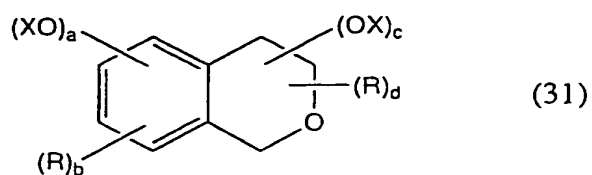
【0070】

【化126】



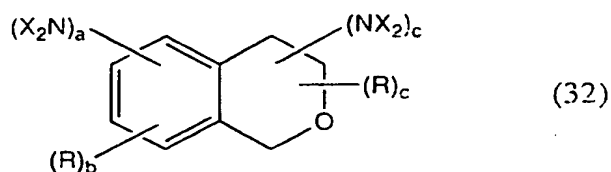
【0071】

【化127】



【0072】

【化 128】

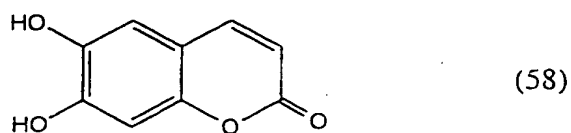


【0073】

(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

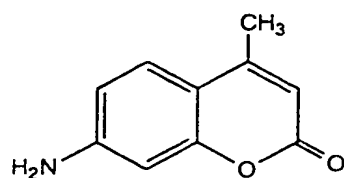
【0074】

【化 129】



【0075】

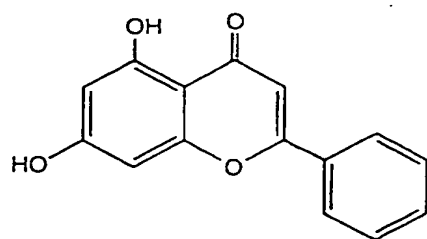
【化 130】



(59)

【0076】

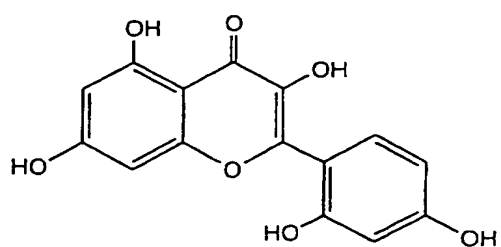
【化 131】



(60)

【0077】

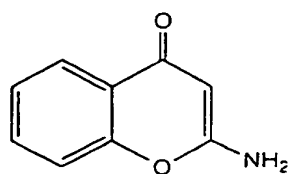
【化 132】



(61)

【0078】

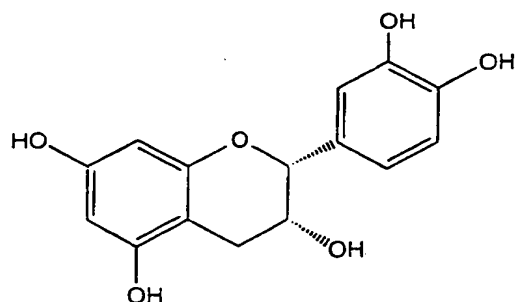
【化 133】



(62)

【0079】

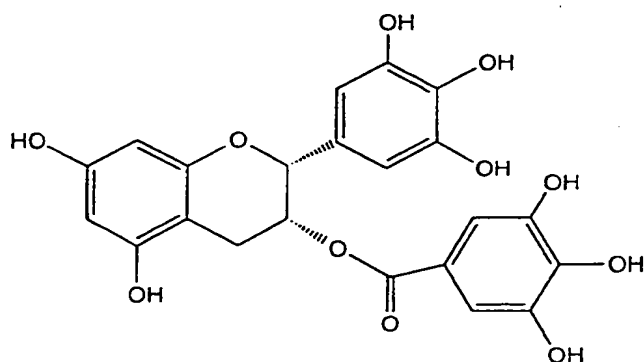
【化134】



(63)

【0080】

【化135】



(64)

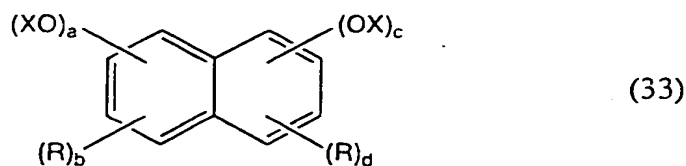
【0081】

Arが一般式(6)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは1,8-ジアミノナフタレンおよびそれら

の誘導体がとくに好ましい。

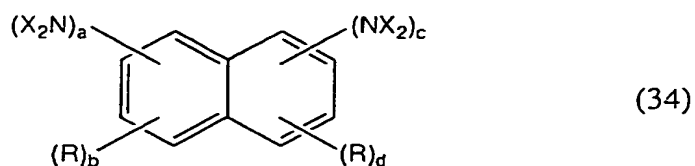
【0082】

【化136】



【0083】

【化137】

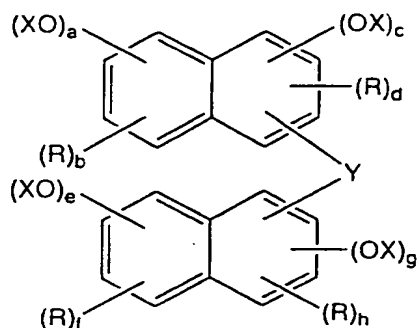


【0084】

(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0085】

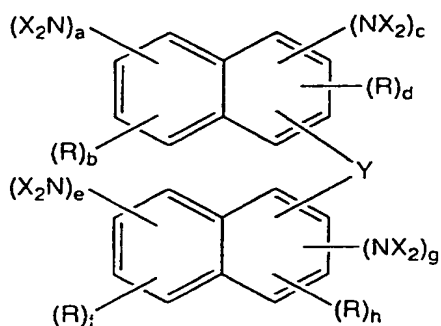
【化138】



(35)

【0086】

【化139】



(36)

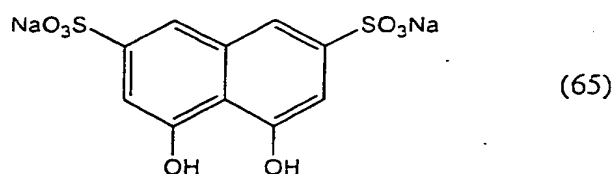
【0087】

(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、

例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、a、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq a+c+e+g \leq 12$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

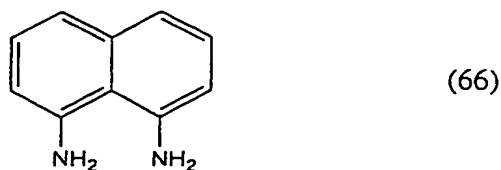
【0088】

【化140】



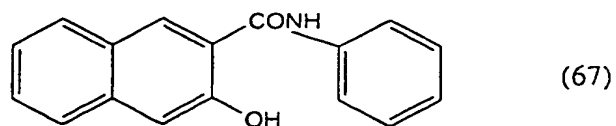
【0089】

【化141】



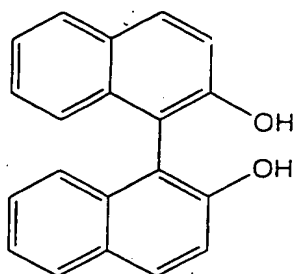
【0090】

【化142】



【0091】

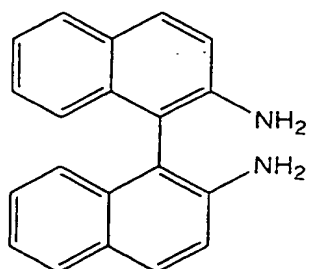
【化 143】



(68)

【0092】

【化 144】



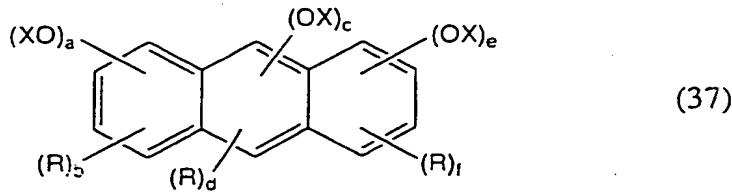
(69)

【0093】

Arが一般式(7)または(8)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(70)で表されるアンスラロピン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロピンおよびその誘導体がとくに好ましい。

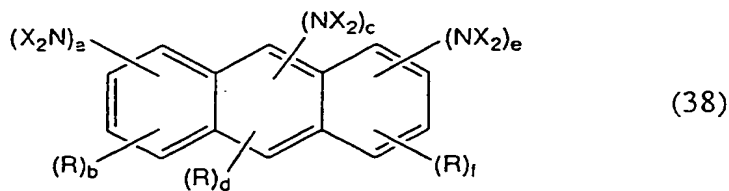
【0094】

【化 145】



【0095】

【化 146】

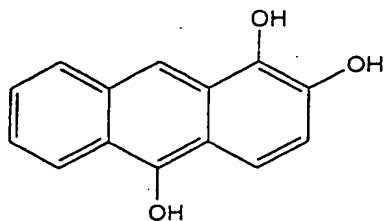


【0096】

(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq a+c+e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0097】

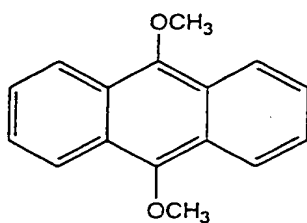
【化147】



(70)

【0098】

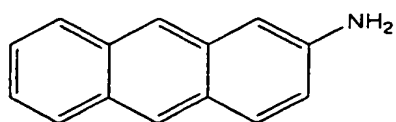
【化148】



(71)

【0099】

【化149】



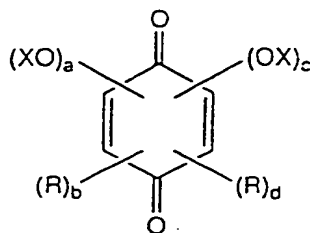
(72)

【0100】

Arが一般式(9)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

【0101】

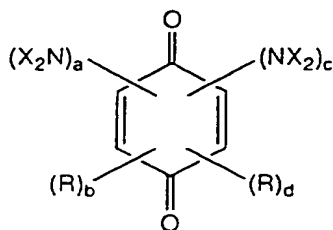
【化150】



(39)

【0102】

【化151】



(40)

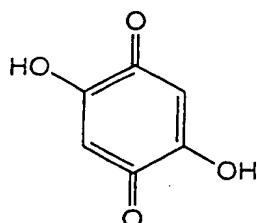
【0103】

(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a、b、c、およびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ 、 $1 \leq a+c \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいて

もよい。)

【0104】

【化152】



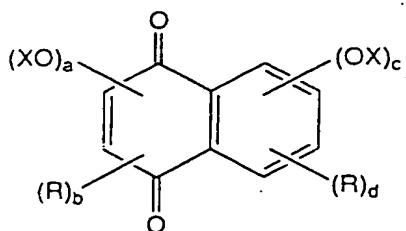
(73)

【0105】

Arが一般式(10)または(11)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

【0106】

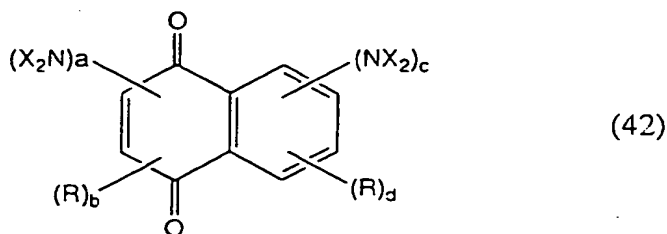
【化153】



(41)

【0107】

【化 154】

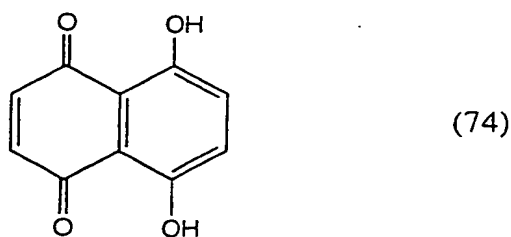


【0108】

(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aおよびbは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

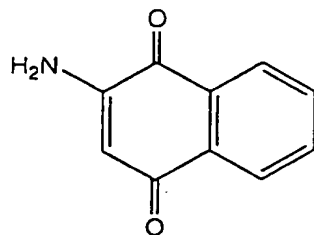
【0109】

【化 155】



【0110】

【化156】



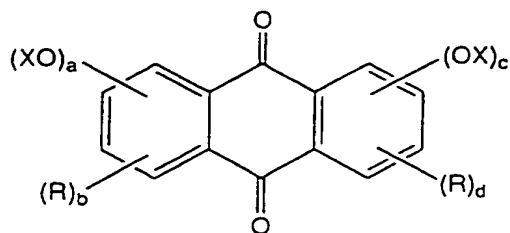
(75)

【0111】

Arが一般式(12)で表される Ar-O-X^1 または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー-2およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0112】

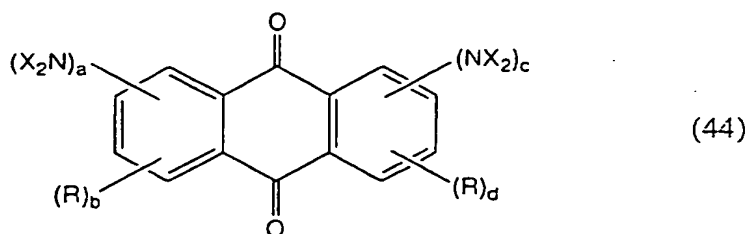
【化157】



(43)

【0113】

【化 158】

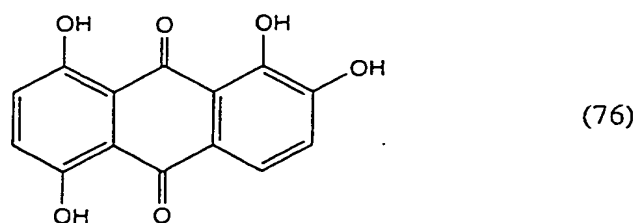


【0114】

(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、a、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq a+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

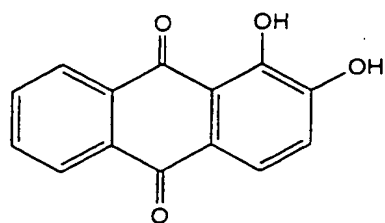
【0115】

【化 159】



【0116】

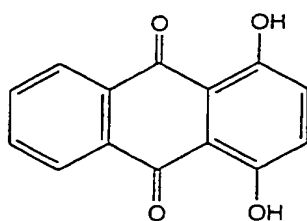
【化160】



(77)

【0117】

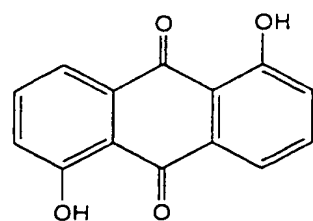
【化161】



(78)

【0118】

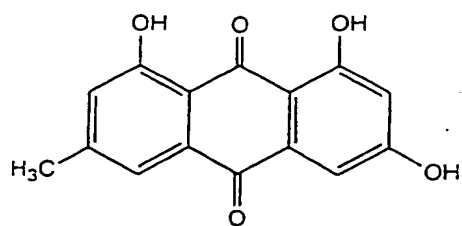
【化162】



(79)

【0119】

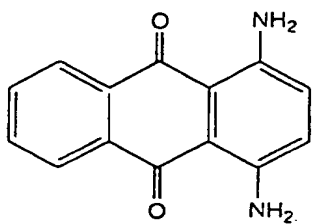
【化 163】



(80)

【0120】

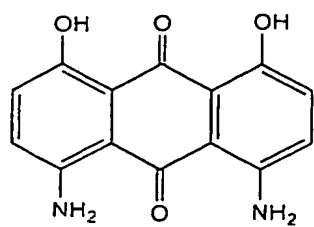
【化 164】



(81)

【0121】

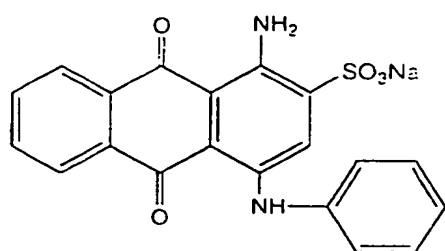
【化 165】



(82)

【0122】

【化 166】



(S3)

【0123】

このような、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の群より選ばれる二種以上の化合物からなる重縮合触媒、好ましくは一種以上の金属化合物および一種以上の有機化合物から構成される重縮合触媒のうち、本発明の重縮合触媒として好適なものとして、ナトリウム-2,2'-ビスフェノール、ナトリウム-2-アミノビフェニル、ナトリウム-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ナトリウム-2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)、ナトリウム-2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール)、ナトリウム-メチレン架橋直線状フェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、ナトリウム-メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、ナトリウム-カリックス [4] アレーン、ナトリウム-カリックス [6] アレーン、ナトリウム-カリックス [8] アレーン、ナトリウム-p-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、ナトリウム-p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、ナトリウム-p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン、ナトリウム-エスクレチン、ナトリウム-7-アミノ-4-メチルクマリン、ナトリウム-クリシン、ナトリウム-モリン、ナトリウム-2-アミノクロモン、ナトリウム-エピカテキン、ナトリウム-エピガロカテキンガラート、ナトリウム-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、ナトリウム-1,8-ジアミノナフタレン、ナトリウム-ナフトールAS、ナトリウム-1,1'-ビ-2-ナフトール、ナトリウム-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、ナトリウム-アンスラロビン、ナトリウム-9,10-ジメトキシアントラセン、ナトリウム-2-アミノアントラセン、ナトリウム-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、ナトリウム-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、ナトリウム

-2-アミノナフトキノン、ナトリウム-キナリザリン、ナトリウム-アリザリン、
 ナトリウム-キニザリン、ナトリウム-アントラルフィン、ナトリウム-エモ
 ジン、ナトリウム-1,4-ジアミノアントラキノン、ナトリウム-1,8-ジアミノ-4
 ,5-ジヒドロキシアントラキノン、ナトリウム-アシッドブルー-25、カリウム-2
 ,2'-ビスフェノール、カリウム-2-アミノビフェニル、カリウム-2,2'-ジヒド
 ロキシジフェニルエーテル、カリウム-2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノ
 ール)、カリウム-2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール)、カリ
 ウム-メチレン架橋直線状フェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、カリ
 ウム-メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (2から100量体ま
 での混合物)、カリウム-カリックス [4] アレーン、カリウム-カリックス [6] ア
 レーン、カリウム-カリックス [8] アレーン、カリウム-p-tert-ブチルカリク
 ス [4] アレーン、カリウム-p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、カリウム-p
 -tert-ブチルカリックス [8] アレーン、カリウム-エスクレチン、カリウム-7-
 アミノ-4-メチルクマリン、カリウム-クリシン、カリウム-モリン、カリウ
 ム-2-アミノクロモン、カリウム-エピカテキン、カリウム-エピガロカテキン
 ガレート、カリウム-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二カリウ
 ム、カリウム-1,8-ジアミノナフタレン、カリウム-ナフトールAS、カリウム-
 1,1'-ビ-2-ナフトール、カリウム-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、カリウム
 -アンスラロビン、カリウム-9,10-ジメトキシアントラセン、カリウム-2-ア
 ミノアントラセン、カリウム-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、カリウム-5,8-
 ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、カリウム-2-アミノナフトキノン、カリウム
 -キナリザリン、カリウム-アリザリン、カリウム-キニザリン、カリウム-ア
 ントラルフィン、カリウム-エモジン、カリウム-1,4-ジアミノアントラキノン
 、カリウム-1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、カリウム-アシ
 ッドブルー-25、ルビジウム-2,2'-ビスフェノール、ルビジウム-2-アミノビフ
 ェニル、ルビジウム-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ルビジウム-2,2
 '-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)、ルビジウム-2,2'-メチレンビス (6-
 tert-ブチル-p-クレゾール)、ルビジウム-メチレン架橋直線状フェノール化
 合物 (2から100量体までの混合物)、ルビジウム-メチレン架橋直線状p-tert-

ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）、ルビジウム-カリックス [4] アレーン、ルビジウム-カリックス [6] アレーン、ルビジウム-カリックス [8] アレーン、ルビジウム-p-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、ルビジウム-p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、ルビジウム-p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン、ルビジウム-エスクレチン、ルビジウム-7-アミノ-4-メチルクマリン、ルビジウム-クリシン、ルビジウム-モリン、ルビジウム-2-アミノクロモン、ルビジウム-エピカテキン、ルビジウム-エピガロカテキンガラート、ルビジウム-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ルビジウム、ルビジウム-1,8-ジアミノナフタレン、ルビジウム-ナフトールAS、ルビジウム-1,1'-ビ-2-ナフトール、ルビジウム-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、ルビジウム-アンスラロビン、ルビジウム-9,10-ジメトキシアントラセン、ルビジウム-2-アミノアントラセン、ルビジウム-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、ルビジウム-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、ルビジウム-2-アミノナフトキノン、ルビジウム-キナリザリン、ルビジウム-アリザリン、ルビジウム-キニザリン、ルビジウム-アントラルフィン、ルビジウム-エモジン、ルビジウム-1,4-ジアミノアントラキノン、ルビジウム-1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、ルビジウム-アシッドブルー-25、セシウム-2,2'-ビスフェノール、セシウム-2-アミノビフェニル、セシウム-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、セシウム-2,2'-チオビス（4-tert-オクチルフェノール）、セシウム-2,2'-メチレンビス（6-tert-ブチル-p-クレゾール）、セシウム-メチレン架橋直線状フェノール化合物（2から100量体までの混合物）、セシウム-メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）、セシウム-カリックス [4] アレーン、セシウム-カリックス [6] アレーン、セシウム-カリックス [8] アレーン、セシウム-p-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、セシウム-p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、セシウム-p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン、セシウム-エスクレチン、セシウム-7-アミノ-4-メチルクマリン、セシウム-クリシン、セシウム-モリン、セシウム-2-アミノクロモン、セシウム-エピカテキン、セシウム-エピガロカテキンガラート、セシウム-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二セシウム、セシウ

ム-1,8-ジアミノナフタレン、セシウム-ナフトールAS、セシウム-1,1'-ビ-2-
 ナフトール、セシウム-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、セシウム-アンスラ
 ロピン、セシウム-9,10-ジメトキシアントラセン、セシウム-2-アミノアント
 ラセン、セシウム-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、セシウム-5,8-ジヒドロキ
 シ-1,4-ナフトキノン、セシウム-2-アミノナフトキノン、セシウム-キナリザ
 リン、セシウム-アリザリン、セシウム-キニザリン、セシウム-アントラルフ
 イン、セシウム-エモジン、セシウム-1,4-ジアミノアントラキノン、セシウム
 -1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、セシウム-アシッドブルー-2
 5、ベリリウム-2,2'-ビスフェノール、ベリリウム-2-アミノビフェニル、ベリ
 リウム-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ベリリウム-2,2'-チオビス (4-
 tert-オクチルフェノール)、ベリリウム-2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチ
 ル-p-クレゾール)、ベリリウム-メチレン架橋直線状フェノール化合物 (2から
 100量体までの混合物)、ベリリウム-メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノ
 ール化合物 (2から100量体までの混合物)、ベリリウム-カリックス [4] アレー
 ン、ベリリウム-カリックス [6] アレーン、ベリリウム-カリックス [8] アレーン
 、ベリリウム-p-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、ベリリウム-p-tert-ブ
 チルカリックス [6] アレーン、ベリリウム-p-tert-ブチルカリックス [8] アレー
 ン、ベリリウム-エスケレチン、ベリリウム-7-アミノ-4-メチルクマリン、
 ベリリウム-クリシン、ベリリウム-モリン、ベリリウム-2-アミノクロモン、
 ベリリウム-エピカテキン、ベリリウム-エピガロカテキンガラート、ベリリウ
 ム-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ベリリウム、ベリリウム
 -1,8-ジアミノナフタレン、ベリリウム-ナフトールAS、ベリリウム-1,1'-ビ-
 2-ナフトール、ベリリウム-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、ベリリウム-ア
 ンスラロピン、ベリリウム-9,10-ジメトキシアントラセン、ベリリウム-2-ア
 ミノアントラセン、ベリリウム-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、ベリリウム-
 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、ベリリウム-2-アミノナフトキノン、ベ
 リリウム-キナリザリン、ベリリウム-アリザリン、ベリリウム-キニザリン、
 ベリリウム-アントラルフィン、ベリリウム-エモジン、ベリリウム-1,4-ジア
 ミノアントラキノン、ベリリウム-1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキ

ノン、ベリリウム-アシッドブルー-25、珪素-2,2'-ビスフェノール、珪素-2-アミノビフェニル、珪素-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、珪素-2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)、珪素-2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール)、珪素-メチレン架橋直線状フェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、珪素-メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、珪素-カリックス [4] アレーン、珪素-カリックス [6] アレーン、珪素-カリックス [8] アレーン、珪素-p-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、珪素-p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、珪素-p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン、珪素-エスクレチン、珪素-7-アミノ-4-メチルクマリン、珪素-クリシン、珪素-モリン、珪素-2-アミノクロモン、珪素-エピカテキン、珪素-エピガロカテキンガレート、珪素-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二珪素、珪素-1,8-ジアミノナフタレン、珪素-ナフトールAS、珪素-1,1'-ビ-2-ナフトール、珪素-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、珪素-アンスラロビン、珪素-9,10-ジメトキシアントラセン、珪素-2-アミノアントラセン、珪素-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、珪素-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、珪素-2-アミノナフトキノン、珪素-キナリザリン、珪素-アリザリン、珪素-キニザリン、珪素-アントラルフィン、珪素-エモジン、珪素-1,4-ジアミノアントラキノン、珪素-1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、珪素-アシッドブルー-25、銅-2,2'-ビスフェノール、銅-2-アミノビフェニル、銅-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、銅-2,2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)、銅-2,2'-メチレンビス (6-tert-ブチル-p-クレゾール)、銅-メチレン架橋直線状フェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、銅-メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物 (2から100量体までの混合物)、銅-カリックス [4] アレーン、銅-カリックス [6] アレーン、銅-カリックス [8] アレーン、銅-p-tert-ブチルカリックス [4] アレーン、銅-p-tert-ブチルカリックス [6] アレーン、銅-p-tert-ブチルカリックス [8] アレーン、銅-エスクレチン、銅-7-アミノ-4-メチルクマリン、銅-クリシン、銅-モリン、銅-2-アミノクロモン、銅-エピカテキン、銅-エピガロカテキンガレート、銅-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二

銅、銅-1,8-ジアミノナフタレン、銅-ナフトールAS、銅-1,1'-ビ-2-ナフトール、銅-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、銅-アンスラロビン、銅-9,10-ジメトキシアントラセン、銅-2-アミノアントラセン、銅-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、銅-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、銅-2-アミノナフトキノン、銅-キナリザリン、銅-アリザリン、銅-キニザリン、銅-アントラルフィン、銅-エモジン、銅-1,4-ジアミノアントラキノン、銅-1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、銅-アシッドブルー-25、ナトリウム-珪素、ナトリウム-珪素-2,2'-ビスフェノール、ナトリウム-珪素-2-アミノビフェニル、ナトリウム-珪素-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ナトリウム-珪素-2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、ナトリウム-珪素-2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、ナトリウム-珪素-メチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、ナトリウム-珪素-メチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(2から100量体までの混合物)、ナトリウム-珪素-カリックス[4]アレーン、ナトリウム-珪素-カリックス[6]アレーン、ナトリウム-珪素-カリックス[8]アレーン、ナトリウム-珪素-p-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、ナトリウム-珪素-p-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、ナトリウム-珪素-p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン、ナトリウム-珪素-エスクレチン、ナトリウム-珪素-7-アミノ-4-メチルクマリル、ナトリウム-珪素-クリシン、ナトリウム-珪素-モリン、ナトリウム-珪素-2-アミノクロモン、ナトリウム-珪素-エピカテキン、ナトリウム-珪素-エピガロカテキンガレート、ナトリウム-珪素-4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム-珪素、ナトリウム-珪素-1,8-ジアミノナフタレン、ナトリウム-珪素-ナフトールAS、ナトリウム-珪素-1,1'-ビ-2-ナフトール、ナトリウム-珪素-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミン、ナトリウム-珪素-アンスラロビン、ナトリウム-珪素-9,10-ジメトキシアントラセン、ナトリウム-珪素-2-アミノアントラセン、ナトリウム-珪素-2,5-ジヒドロキシベンゾキノン、ナトリウム-珪素-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、ナトリウム-珪素-2-アミノナフトキノン、ナトリウム-珪素-キナリザリン、ナトリウム-珪素-アリザリン、ナトリウム-珪素-キニザリン、ナトリウム-

珪素-アントラルフィン、ナトリウム-珪素-エモジン、ナトリウム-珪素-1,4-ジアミノアントラキノン、ナトリウム-珪素-1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、ナトリウム-珪素-アシッドブルー-25などが挙げられる。ここで各金属は酢酸塩もしくはアセチルアセトネートである。

【0124】

本発明によるポリエステル製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0125】

本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常マンガンもしくは亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりに本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

【0126】

本発明の重縮合触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

【0127】

本発明の重縮合触媒の添加方法は、ニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、二種以上の化合物どうし、例えば金属化合物と有機化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0128】

本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合

物などの他の重縮合触媒を共存させて用いてもよい。

【0129】

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0130】

ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

【0131】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリッ

ト酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0132】

グリコールとしてはエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0133】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0134】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキ

シエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0135】

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0136】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0137】

本発明のポリエステルは、主たる繰り返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルが好ましい。ここで言う主たる繰り返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルとは、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、主たるグリコール成分がアルキレングリコールからなるものである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0138】

酸成分として蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフ

エニルジカルボン酸、4、4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4、4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むこともできる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

【0139】

主たるグリコール成分のアルキレングリコールとしては、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテ

ル、ビス（p-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（p-ヒドロキシフェニル）メタン、1,2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコール等を含むことができる。

【0140】

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ（1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート）、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が特に好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートがさらに好ましい。

【0141】

本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0142】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度（IV）は次のようにして測定した。フェノール / 1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6 / 4混合溶媒（重量比）を用いて、温度 30℃で測定した。

【0143】

（実施例1）

ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート8900重量部に対し、触媒として酢酸ナトリウム1.4重量部とキナリザリンをポリエステル中の酸成分に対して0.05mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて1mmHg以下としてさらに同温同圧で3時間重

縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0144】

(実施例2～8および比較例1～11)

触媒を変更したこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表1および表2に示す。

【0145】

(比較例12)

触媒を加えなかったこと以外は実施例1と全く同様にしてポリエステルを重合した。得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0146】

(参考例1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し、三酸化アンチモンの5g/lエチレングリコール溶液を、ポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%となるように加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて1mmHg以下としてさらに同温同圧で3時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表3に示す。

【0147】

【表 1】

	触媒	IV (dl/g)
実施例 1	酢酸ナトリウム／0.05mol% キナリザリン／0.05mol%	0.51
実施例 2	酢酸カリウム／0.05mol% キナリザリン／0.05mol%	0.48
実施例 3	酢酸ルビジウム／0.05mol% アンスラロビン／0.05mol%	0.45
実施例 4	酢酸セシウム／0.05mol% アンスラロビン／0.05mol%	0.52
実施例 5	ベリリウムアセチルアセトネート ／0.05mol%、モリン／0.05mol%	0.47
実施例 6	酢酸珪素／0.05mol% モリン／0.05mol%	0.51
実施例 7	酢酸銅／0.05mol% カリックス[8]アレーン／0.05mol%	0.60
実施例 8	酢酸ナトリウム／0.05mol% カリックス[8]アレーン／0.05mol%	0.56

【0148】

【表 2】

	触媒	IV (dl/g)
比較例 1	酢酸ナトリウム／0.05mol%	0.27
比較例 2	酢酸カリウム／0.05mol%	0.27
比較例 3	酢酸ルビジウム／0.05mol%	0.29
比較例 4	酢酸セシウム／0.05mol%	0.28
比較例 5	ベリリウムアセチルアセトネート ／0.05mol%	0.27
比較例 6	酢酸珪素／0.05mol%	0.26
比較例 7	酢酸銅／0.05mol%	0.26
比較例 8	キナリザリン／0.05mol%	0.25
比較例 9	アンスラロビン／0.05mol%	0.26
比較例 10	モリン／0.05mol%	0.26
比較例 11	カリックス[8]アレーン／0.05mol%	0.27
比較例 12	なし	0.25

【0149】

【表 3】

	触媒	IV (dl/g)
参考例 1	三酸化アンチモン／0.05mol%	0.57

【0150】

【発明の効果】

本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルが提供される。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルを提供する。

【解決手段】 ポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有するポリエステル重合触媒を使用する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社